

УДК 661.15:547:631.8

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ РИСОВОЙ ЛУЗГИ, ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК, ШЕЛУХИ СЕМЯН ХЛОПЧАТНИКА ГИДРОЛИЗНЫХ ЗАВОДОВ УЗБЕКИСТАНА И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО НИТРОЛИГНИНА

© **Б.Б. Абдуазимов^{1*}, О.Э. Биковенс², Б.Я. Нейберте², Р.М. Халилов¹**

¹ *Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. Мирзо Улуғбека, 77, Ташкент, 100170, Узбекистан, botir@bk.ru*

² *Латвийский государственный институт химии древесины, ул. Дзербенес, 27, Рига, LV-1006, Латвия*

Изучен химический состав гидролизных лигнинов рисовой лузги (ГЛРЛ), древесных опилок (ГЛДО) и шелухи семян хлопчатника (ГЛШСХ), взятых из отвалов гидролизных заводов Республики Узбекистан. Выявлено, что в ГЛРЛ содержание золы (23.9%) больше, чем в ГЛШСХ (3.72%) и ГЛДО (3.83%), а содержание лигнина Класона меньше (41.2%), чем в ГЛШСХ (79.3%) и ГЛДО (68.9%). Содержание элементного углерода (С) с вычетом зольности в ГЛШСХ оказалось больше, чем в ГЛДО и ГЛРЛ. Содержание Н, О, S и N в основном колеблется в зависимости от растительного источника и профиля гидролизного предприятия. Так, ГЛШСХ, полученный из шелухи семян хлопчатника, являющейся отходом производства хлопкового масла, содержит больше пептидных и белковых веществ и, следовательно, имеет более высокое содержание N по сравнению с другими изучаемыми гидролизными лигнинами (ГЛ). Установлено, что в ГЛШСХ содержится больше -COOH групп, чем в ГЛРЛ и ГЛДО, что позволяет считать его самым окисленным ГЛ среди рассматриваемых. По содержанию -OSn₃ групп ГЛДО в 1.35–1.56 раза превосходит ГЛРЛ и ГЛШСХ, что свидетельствует о большинстве в опилках древесины лиственных пород, где преобладают гваяцильные и сирингильные структурные единицы лигнина. Проведено окислительное нитрование ГЛ мокрым методом с применением раствора меланжа (нитрирующая смесь азотной и серной кислот) с целью предотвращения образования синильной кислоты, исключения агрессивности реакционной среды и практичностью при производственном масштабировании метода. Оптимальными оказались следующие условия: размер фракции – менее 2 мм; концентрация меланжа для ГЛШСХ и ГЛДО – в пределах 5%, для ГЛРЛ – 7%; гидромодуль твердая : жидкая фазы 1 : 9; длительность процесса – 3 ч для ГЛШСХ и ГЛДО, 6 ч – для ГЛРЛ. Предложен способ получения водорастворимого нитролигнина из ГЛШСХ, ГЛДО и ГЛРЛ, который в дальнейшем может использоваться для производства различных средств защиты растений, обладающих рострегулирующей активностью.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, меланж, нитрование, нитролигнин, растворимый лигнин, регулятор роста растений.

Для цитирования: Абдуазимов Б.Б., Биковенс О.Э., Нейберте Б.Я., Халилов Р.М. Химический состав гидролизных лигнинов рисовой лузги, древесных опилок, шелухи семян хлопчатника гидролизных заводов Узбекистана и оптимальные условия получения водорастворимого нитролигнина // Химия растительного сырья. 2024. №2. С. 76–88. DOI: 10.14258/jcprm.20240213170.

Введение

Лигнин является вторым по распространенности растительным полимером на Земле после целлюлозы и единственным возобновляемым источником ароматических биополимеров сетчатого строения. Он играет важную роль в природном круговороте углерода. Природные лигнины – уникальные органические полимеры, которые скрепляют растительный организм в единое целое. Все органы и ткани растений содержат этот биополимер, который играет роль соединительной ткани, выполняющей целый ряд биологических функций.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Пространственная сетчатая макромолекула лигнина состоит из п-оксибензилпропановых, гваяцилпропановых и сиригинилпропановых структурных единиц, которые отличаются наличием метоксильной группы у 3 и 5 атомов углерода в бензольном кольце. Они соединены между собой простыми эфирными связями, такими как (С-О-С) алкил-О-арил-β-О-4, α-О-4, арил-О-арил (4-О-5), алкил-О-алкил (γ-О-γ) и углерод-углеродными связями, такими как (С-С) алкил-арил β-5, арил-арилный 5-5, алкил-алкилный β-β [1].

Составные единицы биополимеров природных лигнинов по сравнению с биополимерами полисахаридов имеют более богатый набор функциональных групп: метоксильных, гидроксильных (фенольные и спиртовые), карбонильных (альдегидные и кетонные), карбоксильных, а также двойных связей алкенового типа.

В природе биодеструкция лигнина проходит медленнее, чем полисахаридов, а пропитка технических лигнинов растворами удобрений и средствами защиты растений приводит к их медленному высвобождению, не загрязняя окружающую среду, и может использоваться в сельском хозяйстве [2]. Гидролизный лигнин в виде отходов накапливается в огромных объемах на территориях гидролизных производств. Гидролизная промышленность объединяет производства, основанные на химической и биотехнологической переработке растительного непищевого сырья (отходов лесопиления, деревообработки, сельского хозяйства) в этиловый спирт, кормовые дрожжи, глюкозу, ксилит, фурфурол, органические кислоты и другие ценные продукты. До настоящего времени гидролизные лигнины не нашли масштабного практического применения, так как они почти не растворяются в воде, органических растворителях и мало растворяются в щелочных растворах [3].

Макромолекулы лигнина в процессах извлечения, делигнификации, переработки подвергаются различным реакциям, таким как окисление, восстановление, сульфирование, нитрование, поликонденсация, привитая сополимеризация и т.д. [4]. Химическая модификация лигнина минеральными кислотами, щелочами и другими реагентами позволяет получать новые продукты для практического применения в различных областях: нитролигнин [5, 6], хлорлигнин [7], игетан применяются как регуляторы и понизители вязкости при бурении скважин [8]; аммонизированные и фосфорсодержащие лигнины – в качестве преобразователей ржавчины [9] и удобрений [10]; сульфатированные и сульфометилированные лигнины – в качестве диспергаторов красок и биоразлагаемых сополимеров лигнина [11]. Одним из перспективных направлений является переработка лигнина в агрохимикаты, обладающие ростостимулирующей активностью растений [12].

В Институте химии растительных веществ АН РУз разработан препарат «Рослин», обладающий свойством регулятора роста растений. Получение Рослина включает следующие этапы: окислительное нитрование лигнина, получение водорастворимой фракции нитролигнина (НЛ), омыление волокна нитрон, сополимеризация водорастворимого НЛ и нитрона [13]. Водорастворимый нитролигнин для препарата получали из нитролигнина Андижанского гидролизного завода, где ГЛШСХ нитровали сухим методом.

Цель настоящей работы – изучение химического состава гидролизных лигнинов рисовой лузги (ГЛРЛ), древесных опилок (ГЛДО) и шелухи семян хлопчатника (ГЛШСХ) для получения характеристик этого многотоннажного сырья как основы для его дальнейшей переработки и выявление оптимальных условий получения нитролигнина из указанных гидролизных лигнинов мокрым методом в жидкой среде.

Экспериментальная часть

В качестве основных образцов для исследований использовали ГЛРЛ и ГЛДО из хранилищ гидролизного лигнина Янгиюльского биохимического завода, ГЛШСХ – из Андижанского гидролизного завода.

Определение химического состава ГЛ проводили по стандартным методикам анализа растительного сырья: определение влажности – высушиванием при температуре 100–105 °С; определение зольности – методом сжигания и прокалывания золы при 575±25 °С в течение 3 ч в муфельной печи SNOL 8.2/1100 LSM; определение экстрактивных веществ – в аппарате Сокслета в течение 6–8 ч (экстрагент – ацетон); определение кислотонерастворимого лигнина Класона – по методу с 72%-ной H₂SO₄ (плотность 1.64 г/мл) в модификации Комарова [14]. Расхождение между результатами параллельных определений не превышало 0.5%.

Определение легкогидролизующихся и трудногидролизующихся полисахаридов проводили по методике [14]. Навеску воздушно-сухих образцов массой около 5 г помещали в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляли 200 см³ 2%-ной соляной кислоты и кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. По окончании гидролиза образцы отфильтровывали на воронке Бюхнера с бумажным фильтром. Остаток на фильтре промывали горячей водой до отрицательной реакции на кислоту (индикатор метиловый оранже-

вый) и оставляли для определения трудногидролизуемых полисахаридов. Фильтрат и промывные воды переносили в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводили дистиллированной водой до метки. В полученном растворе определяли содержание редуцирующих веществ эбулиостатическим методом в процентах. Массовую долю легкогидролизуемых полисахаридов X_n (в % к абсолютно сухой навеске) рассчитывали по формуле (1):

$$X_n = \frac{C_n \cdot V \cdot k_n}{g \cdot 100} \cdot 100 \quad (1)$$

где C_n – массовая доля редуцирующих веществ в гидролизате, %; V – объем гидролизата (500 см³); k_n – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды (для древесины хвойных пород – 0.89, для лиственных и однолетних растений – 0.88); g – масса абсолютно сухой навески образца, г.

Для определения трудногидролизуемых полисахаридов промытый остаток после кипячения с соляной кислотой (после удаления легкогидролизуемых полисахаридов) высушивали при температуре 105 °С и переносили в стакан вместимостью 100 см³, добавляли 40 см³ серной кислоты и оставляли при комнатной температуре на 3 ч, периодически перемешивая. После этого смесь из стакана переносили в коническую колбу вместимостью 1000 см³, смывая стакан 600 см³ дистиллированной воды. Колбу присоединяли к обратному холодильнику и кипятили в течение 3 ч. Затем фильтровали раствор через воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Фильтрат и промывные воды переносили в мерную колбу на 1000 см³, после охлаждения объем раствора доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали.

Из полученного раствора отбирали 50 см³ в мерную колбу на 100 см³ и осторожно при постоянном перемешивании нейтрализовали раствором гидроксида натрия. Объем нейтрализованного раствора довели до метки дистиллированной водой и определяли концентрацию редуцирующих веществ.

Массовую долю трудногидролизуемых полисахаридов X_T , (в % к абсолютно сухому образцу) рассчитывали по формуле (2):

$$X_T = \frac{C_T \cdot V \cdot n \cdot k_T}{g \cdot 100} \quad (2)$$

где C_T – массовая доля ПВ в гидролизате, %; n – разбавление гидролизата при нейтрализации (100/50=2); V – общий объем гидролизата (1000 см³); k_T – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды (равен 0.9); g – масса абсолютно сухой навески образца, г.

Определение элементного состава образцов ГЛ проводили с помощью элементного анализатора Vario MACRO CHNS (Elementar Analysensysteme GmbH, Landenselbold, Germany) в условиях, описанных в [15, 16], а концентрацию кислорода устанавливали по методике, описанной [17].

Карбонильные группы определяли по методу оксимирования, слабокислые (фенольные) гидроксильные группы и более сильнокислые (карбоксильные) гидроксильные группы определяли методом кондуктометрического титрования, алифатические гидроксильные группы – методом фталирования, метоксильные группы устанавливали модифицированным методом Цейзеля с применением ГЖХ [18].

Фракционный состав изучаемых образцов ГЛ определяли общепринятым методом ситового анализа [19].

Приготовление меланжа (нитрирующая смесь азотной и серной кислот) осуществляли в соответствии с ГОСТ 1500-78 «Меланж кислотный» [20], по требованиям которого массовая доля азотной кислоты в меланже должна быть не менее 90%, а серной кислоты – не менее 7.5%. Меланж кислотный готовится смешиванием HNO₃ (100% конц.) с H₂SO₄ (96% конц.) в соотношении 9 : 1.

Для подбора соотношения твердая : жидкая фазы (гидромуль) для процесса нитрования ГЛ мокрым методом 0.1 кг образцов ГЛ нитровали 5%-ным раствором кислотного меланжа при варьировании гидромуля 1 : 5; 1 : 7; 1 : 9; 1 : 11 и 1 : 15.

Подбор концентрации меланжа для процесса нитрования ГЛ мокрым методом определяли следующим методом: 100 г образца ГЛ с размером частиц менее 2 мм вносили в 1, 3 и 5%-ные растворы меланжа объемом 890 мл ($d_{20}=1.0112$ г/мл, 0.9 кг). Соотношение масс твердой и жидкой фаз составляло 1 : 9. Реакцию проводили

в трехгорлой колбе объемом 3.0 л, снабженной стеклянной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Реакцию проводили при температуре 94–96 °С в течение 3 ч на водяной бане с терморегулятором. После реакции нерастворимую часть смеси (так называемую «нитролигнин», НЛ), отфильтровали на воронке Бюхнера, высушивали при 105 °С и весовым методом анализировали выход НЛ. Затем с целью выявления растворимости в слабых щелочных растворах НЛ растворяли в 2%-ном растворе NaOH.

Для подбора температуры процесса нитрования ГЛ мокрым методом 100 г образца ГЛ с размером частиц менее 2 мм заливали 5%-ным раствором меланжа объемом 890 мл ($d_{20}=1.0112$ г/мл, 0.9 кг) в соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 9. Реакцию проводили в трехгорлой колбе объемом 3.0 л, снабженной стеклянной мешалкой, обратным холодильником, термометром. Реакцию проводили при температурах 54–56, 74–76, 94–96 °С в течение 3 ч на водяной бане с терморегулятором. После реакции нерастворимую часть смеси (НЛ) отфильтровали, высушивали при 105 °С и весовым методом устанавливали выход. Затем определяли растворимость НЛ в слабых щелочных растворах, как описано выше.

В колбу объемом 3.0 л помещали 100 г образца ГЛ с размерами частиц менее 2 мм и заливали 5%-ным меланжем из расчета для ГЛШСХ и ГЛДО – 11%, а для ГЛРЛ – 14% при сохранении постоянного гидромодуля твердая : жидкая фазы 1 : 10. Каждую пробу нагревали при 94–96 °С в течение 1, 2, 3, 4, 5, 6 ч. Выпавший осадок НЛ отфильтровали и весовым методом анализировали выход. Затем определяли растворимость НЛ в слабых щелочных растворах. На основании результатов экспериментов установили продолжительность реакции процесса нитрования ГЛ мокрым методом.

Обсуждение результатов

В процессе гидролиза растительного лигнина его биополимерная структура претерпевает деструктивные изменения, сопровождающиеся изменением химического состава и доли лигниновых веществ. Смесь остатков полисахаридов, моносахаридов, минеральных кислот, органических кислот, смол, восков и золы представляет собой инертный продукт – гидролизный лигнин.

Определение гранулометрического состава гидролизных лигнинов имеет очень важное техническое и химическое значение. Размеры частиц и их химический состав напрямую влияют на качество перерабатываемого сырья, например, на его сыпучесть, уплотненность, разрыхленность, заполняемость, фильтруемость, реакционную способность, а также на качество получаемого конечного продукта и его биологически активные свойства. Дисперсность и размер частиц исследуемых нами гидролизных лигнинов колеблется в пределах от нескольких сантиметров до нескольких микрометров. Дисперсность главным образом зависит от фракционного и химического состава перерабатываемого сырья, а также от степени загрязненности его крупными частицами растений, глины, песка, гальки, пыли. В связи с этим на первом этапе фракционировали ГЛ и исследовали состав фракций (табл. 1).

Результаты экспериментов, приведенные в таблице 1, показывают, что фракции с размером частиц более 2 мм составляют в ГЛШСХ 18%, в ГЛРЛ – 24%, в ГЛДО – 13%. Большая часть этих фракций представлена склеившимися частицами, а также инородными включениями от других растений, глиной и камнями, попавшими во время транспортировки, передвижения, захоронения гидролизных лигнинов на территории отвалов. Фракции ГЛ размером менее 2 мм в ГЛШСХ составляют 89%, в ГЛРЛ – 75.7%, в ГЛДО – 86.5% массы.

Определение влажности исследуемых ГЛ показало, что она находится в диапазоне 4.24–9.9% для ГЛШСХ, 3.1–6.5% – для ГЛРЛ, 4.6–8.8% – для ГЛДО. В мелких фракциях больше лигноцеллюлозных составляющих, которые имеют пористую структуру, что способствует адсорбции влаги из окружающей среды. Было замечено, что по степени уменьшения размера частиц увеличивается выход фракций и содержание в них лигнина, а загрязненность инородными объектами уменьшается. Поэтому для дальнейших опытов использовали только фракцию с размером частиц меньше 2 мм (табл. 1).

Общая характеристика фракций ГЛ с размером частиц меньше 2 мм приведены в таблице 2, из данных которой видно, что зольность ГЛРЛ – самая высокая среди исследуемых образцов ГЛ, а содержание лигнина Класона – самое низкое.

Высокая зольность ГЛРЛ связана с высоким содержанием золы в самой рисовой лузге (от 17 до 30%) [21], а содержание кремнезема (органический SiO₂) составляет от 72 до 96% [22]. Содержание кремния, связанного с высокомолекулярными соединениями растения, достигает 80% от общего количества органически связанного кремния [23].

В частности, соединения кремния с белками, лигнином и полисахаридами (пектином и клетчаткой) обуславливают сопротивляемость растений к неблагоприятным условиям окружающей среды и к фитопатогенам, придавая им стойкость при разрушении [24]. Когда растение гидролизуется растворами минеральных кислот, разрывается большое количество лигно-углеводных связей и происходит деструкция полисахаридов до олигосахаридов и моносахаридов [25]. Полному гидролизу углеводов препятствуют различия в лигно-углеводных связях и их связи с кремнеземом. Возможно, поэтому ГЛРЛ относится к ГЛ с высоким содержанием золы (зольность 23.9%), трудногидролизуемых веществ (26.8%) и низким содержанием лигнина (41.2%) по сравнению с другими исследуемыми ГЛ. Такие ГЛ требуют более жестких условий гидролиза и окисления, чтобы максимально разрушить лигно-углеводные связи. ГЛШСХ и ГЛДО имеют низкую зольность (3.72 и 7.46%). Самое высокое содержание лигнина Класона выявлено в ГЛШСХ (79.3%) и ГЛДО (64.9%) (табл. 2).

При рассмотрении отдельных составляющих лигноцеллюлозной массы следует заметить, что в природном лигнине элементного углерода больше, чем в любом полисахариде (целлюлозе, гемицеллюлозе и др.). В составе ГЛ элементного углерода содержится еще больше за счет конденсации и уплотнения макромолекулярной структуры лигнинов. Элементный состав ГЛ колеблется в широких пределах в зависимости от условий гидролиза, получаемого продукта и от гидролизуемого растения [26]. Исходя из этого, изучили элементный состав исследуемых ГЛ (табл. 3) и состав их функциональных групп (табл. 4).

Из таблицы 3 видно, с вычетом зольности количество атомов углерода более приближены и составляют около 60% элементного состава гидролизных лигнинов, без вычета зольности, разница в содержании углерода в ГЛШСХ и ГЛДО гораздо больше, чем в ГЛРЛ. Содержание Н, О, S и N в основном колеблется от происхождения ГЛ. Например, содержание азота в ГЛШСХ высокое, причиной этому возможно были содержащиеся белковые и аминокислотные остатки, адсорбированные в ГЛ. Атомное соотношение Н/С указывает, что ГЛДО содержит больше алифатических структур, чем ГЛШСХ, а образец ГЛРЛ более окислен по сравнению с остальными, на что указывает более высокое соотношение О/С.

Химические и биологические активности лигниновых веществ определяются содержанием в ароматических и алифатических частях функциональных групп, таких как $-OCH_3$, $-OH_{фен}$, $OH_{алиф}$, $-COOH$ и $-CO$ [26].

Таблица 1. Химический состав образцов ГЛ по фракциям

Параметры, %	Размер частиц, мм							
	Более 10	10–5	5–3	3–2	2–1	1–0.5	0.5–0.25	менее 0.25
ГЛШСХ								
Выход фракции, %	1.2±0.1	2.3±0.1	2.7±0.1	4.5±0.1	8.4±0.3	16.2±0.5	30.2±0.9	34.5±1.0
Влажность	4.2±0.1	5.5±0.2	6.2±0.2	7.8±0.2	9.6±0.3	9.7±0.3	9.9±0.3	9.9±0.3
Зола	47.5±1.4	34.9±1.0	9.8±0.3	4.9±0.3	3.3±0.1	3.3±0.2	2.68±0.01	4.2±0.1
Лигнин Класона, %	11.4±0.4	24.2±0.8	50.5±1.1	58.2±0.9	61.3±1.1	76.7±1.2	75.5±1.4	67.9±1.2
Гидролизованные вещества	38.0±0.8	35.7±0.7	33.5±0.8	28.1±0.6	25.5±0.5	10.1±0.4	11.9±0.3	18.0±0.6
ГЛРЛ								
Выход фракции, %	6.5±0.2	5.3±0.2	5.7±0.1	6.7±0.2	7.9±0.2	14.3±0.1	23.6±0.7	29.8±0.9
Влажность	3.1±0.1	3.6±0.1	5.2±0.2	5.6±0.2	6.0±0.2	6.1±0.2	6.0±0.2	6.5±0.2
Зола	67.5±2.0	52.4±1.6	36.9±1.1	32.9±1.0	21.2±0.8	20.0±0.8	20.5±0.7	25.4±0.8
Лигнин Класона, %	13.0±0.5	19.2±0.6	25.2±0.6	26.4±0.5	38.6±0.6	40.1±0.7	40.5±0.9	36.4±0.8
Гидролизованные вещества	16.4±0.5	24.8±0.7	33.2±0.7	35.0±0.8	34.7±0.8	33.5±0.7	33.2±0.6	32.3±0.9
ГЛДО								
Выход фракции, %	1.7±0.1	2.4±0.1	3.9±0.1	5.5±0.1	10.3±0.3	13.6±0.4	29.1±0.9	33.5±1.0
Влажность	4.6±0.1	5.2±0.1	6.1±0.1	7.8±0.2	8.3±0.2	8.4±0.3	8.5±0.3	8.8±0.2
Зола	39.5±1.1	35.8±1.1	19.3±0.3	8.9±0.3	3.6±0.2	3.4±0.2	3.2±0.1	3.8±0.1
Лигнин Класона, %	9.5±0.4	19.9±0.5	49.5±0.6	56.1±0.7	62.5±0.8	63.1±0.8	63.8±0.8	63.2±0.7
Гидролизованные вещества	46.4±1.4	39.1±0.9	25.1±0.8	27.3±0.7	25.7±0.7	25.1±0.6	24.5±0.6	24.2±0.7

Таблица 2. Общая характеристика фракций гидролизных лигнинов с размером частиц меньше 2 мм

Образец ГЛ	Доля фракции от общего ГЛ, %	Влажность, %	Зольность, % от абсолютно сухой массы	Экстрактивные вещества, %	Легкогидролизуемые вещества, %	Трудногидролизуемые вещества, %	Лигнин Класона, %
ГЛШСХ	89.3	9.71±0.29	3.72±0.12	1.02±0.08	1.89±0.13	14.1±0.2	79.3±0.4
ГЛРЛ	75.7	6.19±0.18	23.9±0.4	0.24±0.07	8.2±0.6	26.8±0.6	41.2±0.7
ГЛДО	86.5	8.45±0.36	3.83±0.11	0.38±0.08	3.2±0.3	23.7±0.4	68.9±0.6

Таблица 3. Элементный состав и соотношение атомов в гидролизных лигнинах (за вычетом зольности)

Образец ГЛ	Содержание элементов в ГЛ, %					Соотношение О/С	Соотношение Н/С
	Углерод (С)	Водород (Н)	Кислород (О)	Сера (S)	Азот (N)		
ГЛШСХ	61.63	4.90	31.43	0.88	1.16	0.51	0.95
ГЛРЛ	58.51	5.13	35.36	0.49	0.59	0.60	1.05
ГЛДО	59.09	5.89	34.16	0.33	0.54	0.58	1.20

Таблица 4. Состав функциональных групп гидролизных лигнинов

Образец ГЛ	Функциональные группы						
	-OCH ₃	-CO	-COOH	-ОН _{общ}	-ОН _{фен}	-ОН _{алиф}	-ОН _{соон}
ГЛШСХ	5.83	6.81	2.22	8.34	3.01	4.49	0.84
ГЛРЛ	5.06	4.14	1.65	8.76	2.54	5.60	0.62
ГЛДО	7.9	2.86	2.12	9.73	3.71	6.02	0.79

Из результатов, приведенных в таблице 4, видно, что в ГЛШСХ содержится больше (2.22%) карбоксильных групп (-COOH), чем в ГЛРЛ и ГЛДО. Это объясняется тем, что ГЛШСХ является отходом фурано-ксилитного производства Андижанского гидролизного завода, где процессы гидролиза лигнина более жесткие по сравнению с Янгиюльским биохимическим заводом, где производятся этиловый спирт и кормовые дрожжи, а отходами являются ГЛРЛ и ГЛДО. Большое содержание метоксильных групп (-OCH₃) в ГЛДО свидетельствуют о том, что он, вероятно, содержит относительно больше гваяцильных и сиренгильных единиц, характерных для лигнина лиственной древесины. Лиственные лигнины более гетерогенны и доля сиренгильных единиц может составлять от 20 до 60%, а иногда выше. По сравнению с лигнинами древесных пород лигнины травянистых или однолетних растений (трав, злаков) содержат значительно большую долю гидроксифенилпропановых структурных единиц [26]. ГЛРЛ и ГЛШСХ являются отходами переработки одностебельных растений, и по этой причине содержание -OCH₃ групп в них меньше.

Согласно нашим исследованиям, ГЛ разных культур и разных гидролизных производств различаются по содержанию лигнина и по другим показателям, следовательно, для получения нитролигнина требуются разные технологические условия.

При взаимодействии лигнина с азотной кислотой протекают такие химические процессы, как электрофильное замещение в ароматическом ядре, электрофильное вытеснение (нитрозирование и нитрование), алифатическое замещение, оксинитрация и окисление. Значительная часть полученного нитролигнина остается все еще нерастворимой в воде, однако образование в нем большого количества карбоксильных групп будет способствовать растворению НЛ в слабых щелочных средах. Поэтому после воздействия азотной кислоты на ГЛ полученный продукт необходимо обработать щелочным раствором для перевода НЛ в раствор [27]. Существуют два способа производства нитролигнина: сухой и мокрый.

По мокрому способу нитролигнин получают путем окисления и нитрования технических лигнинов нитросмесью, содержащей различные соотношения азотной и других минеральных кислот, таких как H₂SO₄, H₃PO₄ [28].

По сухому способу технические лигнины обрабатывают концентрированной азотной кислотой при перемешивании [29], в результате образуется не только нитролигнин, но и продукты окисления лигнина, выделяется много газообразных продуктов – оксиды азота NO, N₂O, N₂O₃, NO₂, а также HCN, CO и CO₂.

В процессе получения нитролигнина образуется синильная кислота, ее количество увеличивается с повышением температуры и длительности реакции. В результате реакции синильной кислоты (HCN) с водными растворами серной кислоты (H₂SO₄) образуется оксид углерода (CO) и гидросульфат аммония (NH₄HSO₄) [29]:



В связи с этим для минимизации выделения синильной кислоты при получении НЛ мокрым способом нами использован меланж для нитрования и окисления исследуемых ГЛ.

ГЛ способны впитывать большую часть жидкости, поэтому для образования хорошей реакционной среды требуется большой расход жидкости, так как малое ее содержание приводит к образованию густой массы, что затрудняет полноценное перемешивание и протекание процессов окисления и нитрования. В связи с этим подбирали необходимое соотношение гидромодуля (ГМ) для нитрования ГЛШСХ, ГЛРЛ и ГЛДО. Процесс проводили с использованием 5%-ного водного раствора меланжа в течение 3 ч при температуре 75 ± 1 °С. В ходе опытов было установлено, что при гидромодулях 1 : 5 и 1 : 7 из-за образования густой массы процессы нитрования и окисления проходят плохо. Было установлено, что для получения НЛ из ГЛ оптимальным гидромодулем твердая : жидкая фазы является 1 : 9, при котором образуется хорошо перемешиваемая жидкая смесь, благоприятствующая протеканию процессов окисления и нитрования. Повышение объема жидкой фазы выше гидромодуля 1 : 9 не приводит к значительным изменениям выхода продукта (табл. 5).

Исследование по подбору температуры для процесса нитрования ГЛ мокрым методом показало, что в процессе нитрования ГЛ с увеличением температуры выход продукта (НЛ) уменьшается, а доля веществ, переходящих в кислый раствор, постепенно увеличивается. Это объясняется тем, что с повышением температуры процесса окислительного нитрования конденсированные макромолекулы лигнина и полисахаридов расщепляются до низкомолекулярных веществ, растворимых в кислом растворе. Кроме того, полученные продукты НЛ при высокой температуре хорошо растворяются в слабых щелочных растворах, а содержание нерастворимых остатков снижается. Наилучшая растворимость НЛ наблюдалась при температуре 95 ± 1 °С, когда после щелочной обработки остается остаток, равный массе трудногидролизуемых и зольных веществ, содержащихся в исходном сырье. На основании результатов установлено, что для получения НЛ мокрым методом из ГЛШСХ, ГЛРЛ и ГЛДО температура процесса должна быть 95 ± 1 °С (табл. 6).

Эксперименты по подбору концентрации меланжа на процесс нитрования исследуемых ГЛ (табл. 7).

Из данных, приведенных в таблице 7, видно, что с повышением концентрации меланжа от 1 до 10% при нитровании ГЛШСХ и ГЛДО количество веществ, растворяющихся в кислом и щелочном растворах, сначала повышается, затем стабилизируется. Выход полупродукта НЛ и не растворимого в щелочном растворе остатка пропорционально снижается при концентрации меланжа от 1 до 5%. Эта закономерность соблюдается также при нитровании ГЛРЛ только при концентрации меланжа от 1 до 7%, что объясняется содержанием большого количества золы в ГЛРЛ. Вероятно, часть кислоты расходуется на разрушение связей веществ, взаимодействующих с органическим кремнием. Исходя из опытов, установлено, что продукты окислительного нитрования ГЛШСХ и ГЛДО 5%-ным, а в случае с ГЛРЛ – с 7%-ным меланжем, в слабых растворах щелочи растворяются до остатков, равных по содержанию трудногидролизуемым веществам и золе. Установлена оптимальная концентрация раствора меланжа для получения НЛ с максимальной растворимостью в слабых растворах щелочей: 5%-ный раствор меланжа – для ГЛШСХ, ГЛДО и 7%-ный раствор меланжа – для ГЛРЛ.

Результаты исследований по изучению динамики процесса нитрования ГЛ показали, что при продолжительном времени нитрования выход НЛ снижается, а растворение в кислом растворе веществ замедляется. Однако при дальнейшем гидролитическом окислении в щелочной среде растворимость этих нитролигнинов повышается. При нитровании ГЛШСХ и ГЛДО через 3 ч, а ГЛРЛ через 6 ч обработки переход растворимых веществ в кислый раствор замедляется. Образовавшиеся остатки после щелочной обработки являются негидролизуемые целлюлозными и зольными веществами, которые не растворимы в слабых щелочных растворах. Также выявлено, что для получения максимального растворения лигниновых веществ требуется в два раза меньше продолжительности процесса нитрования ГЛШСХ и ГЛДО, по сравнению с ГЛРЛ. Это объясняется тем, что зольность и содержание трудногидролизуемых полисахаридов в ГЛШСХ меньше, а лигнина Класона больше, чем в ГЛРЛ и ГЛДО. Таким образом, для получения НЛ мокрым методом продолжительность процесса нитрования составляет для ГЛШСХ и ГЛДО – 3 ч, для ГЛРЛ – 6 ч (табл. 8).

Таблица 5. Влияние гидромодуля твердая : жидкая фазы на процесс нитрования ГЛ

Гидромодуль, т : ж	Выход НЛ, % к массе сырья	Количество вещества, %		
		растворяющегося в кислом растворе	растворяющегося в ще- лочном растворе	не растворяющегося в щелочном растворе
ГЛШСХ				
1 : 5	96.75±0.24	3.25±0.24	61.24±0.41	35.51±0.41
1 : 7	95.85±0.29	4.15±0.29	64.03±0.39	31.82±0.39
1 : 9	93.98±0.43	6.02±0.43	65.83±0.24	28.15±0.24
1 : 11	93.50±0.36	6.50±0.36	65.67±0.19	27.83±0.19
1 : 15	93.36±0.34	6.64±0.34	65.87±0.33	27.49±0.33
ГЛРЛ				
1 : 5	97.72±0.36	2.28±0.36	22.48±0.23	75.24±0.23
1 : 7	96.85±0.42	3.15±0.42	27.73±0.75	69.12±0.75
1 : 9	95.51±0.77	4.49±0.77	33.86±0.45	61.65±0.45
1 : 11	94.85±0.32	5.15±0.32	34.73±0.36	60.12±0.36
1 : 15	94.40±2.12	5.60±0.35	35.55±0.47	58.85±0.47
ГЛДО				
1 : 5	97.17±0.31	2.83±0.31	53.25±0.28	43.92±0.28
1 : 7	94.30±2.27	5.70±0.25	55.21±0.35	39.09±0.35
1 : 9	91.78±0.58	8.22±0.58	59.46±0.20	32.32±0.20
1 : 11	90.19±0.39	9.81±0.39	58.71±0.35	31.48±0.35
1 : 15	89.50±0.22	10.50±0.22	59.67±0.54	29.83±0.54

Таблица 6. Влияние температуры на процесс нитрования ГЛ (5% меланж, гидромодуль 1 : 10, время 3 ч)

Температура, °С	Выход НЛ, % от массы сырья	Количество вещества, %		
		растворяющегося в кислом растворе	растворяющегося в ще- лочном растворе	не растворяющегося в щелочном растворе
ГЛШСХ				
54–56	97.89±0.26	2.11±0.26	62.11±0.55	35.78±0.55
74–76	93.98±0.43	6.02±0.43	65.83±0.24	28.15±0.24
94–96	84.81±0.89	15.19±0.89	68.83±0.35	15.98±0.35
ГЛРЛ				
54–56	98.68±0.33	1.32±0.33	31.26±0.30	67.42±0.30
74–76	95.51±0.77	4.49±0.77	33.86±0.45	61.65±0.45
94–96	88.85±0.56	11.15±0.56	28.12±0.75	60.73±0.75
ГЛДО				
54–56	97.72±0.22	2.28±0.22	58.28±0.51	39.44±0.51
74–76	91.78±0.58	8.22±0.58	59.46±0.20	32.32±0.20
94–96	80.93±0.44	19.07±0.44	52.84±0.47	28.09±0.47

Таблица 7. Влияние концентрации меланжа на процесс нитрования ГЛ (Т=94–95 °С, t=180 мин, ГМ 1 : 9)

Концентрация меланжа, %	Выход НЛ, % к массе сырья	Количество вещества, %		
		растворяющегося в кислом растворе	растворяющегося в ще- лочном растворе	не растворяющегося в щелочном растворе
ГЛШСХ				
1	98.68±0.17	1.32±0.17	61.23±0.49	37.45±0.49
3	92.83±0.29	7.17±0.29	65.68±0.21	27.15±0.21
5	84.81±0.89	15.19±0.89	68.83±0.35	15.98±0.35
10	72.45±0.76	27.55±0.76	56.80±0.29	15.65±0.29
ГЛРЛ				
1	98.72±0.14	1.28±0.14	29.35±0.44	69.37±0.44
3	93.87±0.32	6.13±0.32	30.69±0.32	63.18±0.32
5	88.85±0.56	11.15±0.56	28.12±0.75	60.73±0.75
7	79.53±0.63	20.47±0.63	28.29±0.64	51.24±0.64
10	75.45±0.71	24.55±0.71	25.21±0.93	50.24±0.93
ГЛДО				
1	98.18±0.25	1.82±0.25	61.53±0.69	36.65±0.69
3	91.79±0.28	8.21±0.28	60.26±0.52	31.53±0.52
5	80.93±0.44	19.07±0.44	52.84±0.47	28.09±0.47
10	71.25±0.65	28.75±0.65	43.77±0.37	27.48±0.37

Таблица 8. Динамика процесса нитрования ГЛ (Т=94–96 °С, К=5%, гидромодуль=1 : 9)

Время, ч	Выход НЛ, % к массе сырья	Количество вещества, %		
		растворяющегося в кислом растворе	растворяющегося в щелочном растворе	не растворяющегося в щелочном растворе
ГЛШСХ				
1	94.7±0.4	5.6±0.4	56.3±0.3	38.4±0.3
2	89.7±0.5	10.3±0.5	62.0±0.4	27.7±0.4
3	84.8±0.9	15.2±0.9	68.8±0.4	16.0±0.4
6	81.4±0.4	18.6±0.4	66.4±0.2	15.1±0.3
12	79.0±0.3	21.0±0.3	64.5±0.3	14.5±0.3
ГЛРЛ				
1	95.15±0.5	4.9±0.5	22.5±0.4	72.6±0.4
2	92.36±0.4	7.6±0.4	24.2±0.6	68.1±0.6
3	88.85±0.6	11.2±0.6	28.1±0.8	60.7±0.8
6	85.73±0.4	14.3±0.4	27.6±0.3	58.1±0.3
12	82.59±0.5	17.4±0.5	26.7±0.3	55.9±0.3
ГЛДО				
1	93.91±0.3	6.1±0.3	49.6±0.4	44.3±0.4
2	87.30±0.3	12.7±0.3	51.8±0.4	35.5±0.4
3	80.93±0.4	19.1±0.4	52.8±0.5	28.1±0.5
6	78.92±0.4	21.1±0.4	51.5±0.5	27.4±0.4
12	77.64±0.2	22.4±0.2	50.6±0.6	27.1±0.6

На основании полученных результатов предлагается следующий способ получения максимально растворимого в щелочной среде нитролигнина из ГЛШСХ, ГЛДО и ГЛРЛ. В реакционную емкость загружают 100 г ГЛШСХ (или ГЛДО), заливают образец 825.39 г воды и перемешивают до образования однородной жидкой смеси. Затем при перемешивании порциями подают 3.51 г H₂SO₄ (57%-ный раствор) и 71.10 г HNO₃ (96%-ный раствор). При использовании ГЛРЛ в качестве сырья в реакционную емкость загружают 100 г ГЛРЛ, заливают образец 795.55 г воды и перемешивают до образования однородной жидкой массы. Затем при перемешивании порциями подают 4.92 г H₂SO₄ (57%-ный раствор) и 99.54 г HNO₃ (96%-ный раствор). Процессы нитрования и окисления ГЛ проводят в течение 3 ч для ГЛШСХ и ГЛДО, и 6 ч для ГЛРЛ при температуре 95±1 °С. После истечения времени отфильтровывают НЛ. Осадок высушивают и обратно загружают в реактор, где НЛ растворяют в 10 л 2%-ного водного раствора NaOH в течение 3 ч при температуре 100–105 °С. Полученный раствор отфильтровывают через матерчатый фильтр и охлаждают.

Полученный таким образом раствор нитролигнина после нейтрализации кислыми растворами проявлял ростостимулирующую активность при замочке семян хлопчатника, риса, пшеницы в лабораторных условиях.

Выводы

1. Выявлено, что взятые из отвалов гидролизные лигнины сильно загрязнены частицами почвы, сорняками и негидролизованной частицами исходного сырья.
2. Выявлено, что во фракциях ГЛРЛ с размерами частиц меньше 2 мм содержание золы (23.87%) больше, чем в ГЛШСХ (3.72%) и ГЛДО (3.83%), а содержание лигнина Класона меньше (41.2%), чем в ГЛШСХ (79.3%) и ГЛДО (68.9%).
3. Выявлено, что содержание С, Н, О, N и S в ГЛРЛ существенно отличается от остальных изученных лигнинов из-за специфически высокого содержания органического кремния. Содержание элементного углерода в ГЛШСХ, ГЛРЛ, ГЛДО за вычетом зольности составляло 61.6; 58.5; 59.1% соответственно. Более высокое содержание углерода в ГЛШСХ, ГЛДО в отличие от ГЛРЛ свидетельствует о более высоком содержании в них лигнина, так как в молекулах лигнина соотношение углерода относительно водорода и кислорода выше, чем в полисахаридах. Содержание Н, О, S и N в ГЛ в основном зависит и колеблется от происхождения и условий переработки сырья. Высокое содержание азота в ГЛШСХ связано с тем, что шелуха семян хлопчатника содержат остатки белковых и аминокислотных веществ, адсорбированных на ГЛ в процессе выжимки хлопкового масла из семян хлопчатника.
4. Установлено, что в ГЛШСХ содержится больше -COOH групп, чем в ГЛРЛ и ГЛДО, что указывает на его большую степень окисленности. По содержанию -OCH₃ групп ГЛДО превосходит почти на 2 раза

ГЛШСХ и ГЛРЛ, что объясняется использованием в качестве сырья для гидролиза остатков лиственных пород древесины, где в макромолекулах лигнина доминируют гваяцил – сирингильные структурные единицы, богатые метоксильными группами.

5. Установлено, что при выборе сырья для получения нитролигнина и его растворов с большим содержанием растворенного лигнина, важным показателем является высокое содержание лигнина Класона и низкое содержание трудногидролизуемых полисахаридов и зольности.

6. Для эффективного проведения нитрования ГЛ мокрым методом концентрация меланжа для ГЛШСХ и ГЛДО должна быть в пределах 5%, а для ГЛРЛ 7%. Процесс необходимо проводить при гидромодуле твердая : жидкая фазы 1 : 9, продолжительности процесса 3 ч в случае ГЛШСХ, ГЛДО и 6 ч при использовании ГЛРЛ. Оптимальной температурой реакции для всех образцов является 95 °С.

7. На основании полученных результатов предложен способ получения водорастворимого нитролигнина из ГЛШСХ, ГЛДО и ГЛРЛ, который в дальнейшем может использоваться для производства различных агрохимикатов, в частности, препаратов, обладающих свойствами регуляторов роста растений.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института химии растительных веществ имени академика С.Ю. Юнусова и Латвийского государственного института химии древесины. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Носкова О.А., Федосеев М.С. Химия древесины и синтетических полимеров. Ч. 2. Пермь, 2007. 53 с.
2. Sarkanen K.V., Ludwig C.H. Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. New York, 1971. 916 p.
3. Тунцев Д.В., Ковернинский И.Н., Филиппова Ф.М., Хисматов Р.Г., Хайруллина М.Р., Гараева И.Ф. Биопластики на основе лигнина // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №15. С. 192–194.
4. Ji N., Song J., Diao X., Song C., Liu Q., Zheng M. Transformation of lignin and its model compounds into value-added chemicals using sulfide catalysts // Progress in Chemistry. 2017. Vol. 29, no. 5. Pp. 563–578. DOI: 10.7536/PC161202.
5. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3, №4. С. 340–354.
6. Khvan A.M., Abduazimov B.V., Abduazimov K.A. Nitration of lignin and sorptive properties of the resulting products // Chemistry of Natural Compounds. 2002. Vol. 38, no. 5. Pp. 471–472. DOI: 10.1023/A:1022128130251.
7. Киселев В.П., Гоготов А.Ф., Бугаенко М.Б., Иванова Л.А., Дронов В.Г., Григорьева А.А., Кемениев Н.В. Добавка для битума на основе модифицированных гидролизным лигнином хлорорганических отходов химических производств // Вестник Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2013. №8. С. 885–894.
8. Николаев Н.И., Нифонтов Ю.А., Блинов П.А. Буровые промывочные жидкости. СПб, 2002. 102 с.
9. Саипов З.К., Хамидов М., Эсенбаев Б., Умаров А.А., Абдуазимов Х.А. Аммонизированный лигнин источник повышения урожайности хлопчатника // Тез. докл. конф. Использование лигнина и его производных в сельском хозяйстве. Рига, 1978. С. 18–21.
10. Huang J., Fu S., Gan L. Lignin chemistry and applications. China, 2019. 270 p.
11. Stewart D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics // Industrial Crops and Products. 2008. Vol. 27, no. 2. Pp. 202–207. DOI: 10.1016/j.indcrop.2007.07.008.
12. Ahmad U.M., Ji N., Li H., Wu Q., Song C., Liu Q., Ma D., Lu X. Can lignin be transformed into agrochemicals? Recent advances in the agricultural applications of lignin // Industrial Crops and Products. 2021. Vol. 170, no. 7. Article 113646. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113646.
13. А.с. 1649798 (СССР). Способ получения водорастворимого производного лигнина / Х.А. Абдуазимов, А.А. Умаров, З.К. Соипов, М.Х. Хамидов, Э.Г. Азимов. – 1991.
14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
15. Фадеева В.П., Тихова В.Д. Количественный элементный анализ органических веществ и материалов: учебно-методическое пособие. Новосибирск, 2013. 129 с.

16. Vitolina S., Shulga G., Neiberte V., Jaunslavietis J., Verovkins A., Betkers T. Characteristics of the waste wood biomass and its effect on the properties of wood sanding dust/Recycled PP Composite // *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 3. Article 468. DOI: 10.3390/polym14030468.
17. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головкин А.К. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °С // *Журнал СВУ*. 2019. Т. 12, вып. 1. С. 101–117. DOI: 10.17516/1998-2836-0110.
18. Zakis G.L. *Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives*. Atlanta, 1994. 94 p.
19. Кантаев А.С., Брус И.Д. Определение гранулометрического состава дисперсных материалов: методические указания. Томск, 2014. 12 с.
20. *Химия: Большой энциклопедический словарь* / гл. ред. И.Л. Кнунянц. М., 1998. 791 с.
21. Zou Y., Yang T. Chapter 9 – Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications // *Rice Bran and Rice Bran Oil*. Elsevier Inc., 2019. Pp. 207–246. DOI: 10.1016/B978-0-12-812828-2.00009-3.
22. Tayeh B.A., Alyousef R., Alabduljabbar H., Alaskar A. Recycling of rice husk waste for a sustainable concrete: A critical review // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 312. Article 127734. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127734.
23. Новокшанова А.Л. *Биохимия для технологов*. М., 2022. 302 с.
24. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // *Российский химический журнал*. 2004. Т. 48, №3. С. 4–19.
25. Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н., Менковский М.А. *Комплексное использование сырья и отходов*. М., 1988. 288 с.
26. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. *Химия древесины и синтетических полимеров*. СПб, 2010. 624 с.
27. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Азотнокислый способ получения целлюлозы // *Ползуновский вестник*. 2016. Т. 1, №4. С. 174–178.
28. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. *Реакционная способность лигнина*. М., 1976. 368 с.
29. Чудаков М.И. *Промышленное использование лигнина*. М., 1983. 200 с.

Поступила в редакцию 27 июня 2023 г.

После переработки 12 июля 2023 г.

Принята к публикации 4 сентября 2023 г.

Abduazimov B.B.^{1*}, Bikovens O.E.², Neiberte B.Y.², Khalilov R.M.¹ CHEMICAL COMPOSITION OF HYDROLITIC LIGNINS OF RICE HUSKS, WOOD SAWDUST, COTTON SEED HUSKS OF HYDROLYSIS PLANTS UZBEKISTAN AND OPTIMAL CONDITIONS FOR OBTAINING WATER-SOLUBLE NITROLIGNIN

¹ Institute of the chemistry of plant substances named after Acad. S.Yu. Yunusov of the Academy of the Sciences Republic of Uzbekistan, Mirzo Ulugbeka st., 77, Tashkent, 100170, Uzbekistan, botir@bk.ru

² Latvian State Institute of Wood Chemistry, Dzerbenes st., 27, Riga, LV-1006, Latvia

The chemical composition of hydrolysis lignins of rice husks (HLRH), wood sawdust (HLWS), and cottonseed husks (HLC SH) taken from the dumps of hydrolysis plants in the Republic of Uzbekistan has been studied. It was found that in HLRH, the ash content (23.9%) is higher than in HLC SH (3.72%) and HLWS (3.83%), and the content of Klason lignin is lower (41.2%) than in HLC SH (79.3%) and HLWS (68.9%). The content of elemental carbon (C) minus the ash content in HLC SH turned out to be higher than in HLWS and HLRH. The content of H, O, S and N mainly varies depending on the plant source and the profile of the hydrolysis plant. Since HLC SH is obtained from cottonseed husks, which are a waste product of cottonseed oil production, it contains peptide and protein substances. Therefore, this is the main factor explaining the higher content of N than in other studied hydrolysis lignins (HL). It has been established that HLC SH has the highest content of -COOH groups than HLRH and HLWS, and it can be considered the most oxidized HL among those considered. In terms of the content of -OCH₃ groups, HLWS is almost 1.35–1.56 times higher than HLRH and HLC SH, which indicates the predominance of hardwood sawdust, in which lignin structural units with guaiacyl and syringyl structures predominate. Oxidative nitration of HL was carried out by the wet method, using a mélange (nitrating mixture – nitric and sulfuric acids) solution in order to prevent the formation of hydrocyanic acid, the absence of an aggressive reaction medium, and the practicality of transferring the method to a production scale. The following parameters were chosen as optimal conditions: fraction size less than 2 mm; the concentration of mélange for HLC SH and HLWS should be within 5%, and for HLRH 7%; ration solid : liquid phase 1 : 9; process time 3 hours for HLC SH and HLWS, 6 hours for HLRH. A method is proposed for obtaining water-soluble nitrolignin from HLC SH, HLWS, and HLRH, which can later be used for the production of various plant protection products with plant growth regulator activity.

Keywords: hydrolysis lignin, mélange, nitration, nitrolignin, soluble lignin, plant growth regulator.

For citing: Abduazimov B.B., Bikovens O.E., Neiberte B.Y., Khalilov R.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 2, pp. 76–88. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240213170.

References

1. Noskova O.A., Fedoseyev M.S. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov. Ch. 2.* [Chemistry of wood and synthetic polymers. Part 2]. Perm, 2007, 53 p. (in Russ.).
2. Sarkanen K.V., Ludwig C.H. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions.* New York, 1971, 916 p.
3. Tuntsev D.V., Koverninsky I.N., Filippova F.M., Khismatov R.G., Khairullina M.R., Garayeva I.F. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, no. 15, pp. 192–194. (in Russ.).
4. Ji N., Song J., Diao X., Song C., Liu Q., Zheng M. *Progress in Chemistry*, 2017, vol. 29, no. 5, pp. 563–578. DOI: 10.7536/PC161202.
5. Simonova V.V., Shendrik T.G., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2010, vol. 3, no. 4, pp. 340–354. (in Russ.).
6. Khvan A.M., Abduazimov B.B., Abduazimov K.A. *Chemistry of Natural Compounds*, 2002, vol. 38, no. 5, pp. 471–472. DOI: 10.1023/A:1022128130251.
7. Kiselev V.P., Gogotov A.F., Bugayenko M.B., Ivanova L.A., Dronov V.G., Grigor'yeva A.A., Kemenev N.V. *Vestnik Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii*, 2013, no. 8, pp. 885–894. (in Russ.).
8. Nikolayev N.I., Nifontov Yu.A., Blinov P.A. *Burovyeye promyvochnyye zhidkosti.* [Drilling fluids]. St. Petersburg, 2002, 102 p. (in Russ.).
9. Saipov Z.K., Khamidov M., Esenbayev B., Umarov A.A., Abduazimov Kh.A. *Tezisy dokladov konferentsii: Ispol'zovaniye lignina i yego proizvodnykh v sel'skom khozyaystve.* [Abstracts of conference reports: Use of lignin and its derivatives in agriculture]. Riga, 1978, pp. 18–21. (in Russ.).
10. Huang J., Fu S., Gan L. *Lignin chemistry and applications.* China, 2019, 270 p.
11. Stewart D. *Industrial Crops and Products*, 2008, vol. 27, no. 2, pp. 202–207. DOI: 10.1016/j.indcrop.2007.07.008.
12. Ahmad U.M., Ji N., Li H., Wu Q., Song C., Liu Q., Ma D., Lu X. *Industrial Crops and Products*, 2021, vol. 170, no. 7, article 113646. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113646.
13. Patent 1649798 (USSR). 1991. (in Russ.).
14. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy.* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
15. Fadeyeva V.P., Tikhova V.D. *Kolichestvennyy elementnyy analiz organicheskikh veshchestv i materialov. Uchebno-metodicheskoye posobiye.* [Quantitative elemental analysis of organic substances and materials. Educational and methodological manual]. Novosibirsk, 2013, 129 p. (in Russ.).
16. Vitolina S., Shulga G., Neiberte B., Jaunslavietis J., Verovkins A., Betkers T. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 3, article 468. DOI: 10.3390/polym14030468.
17. Korneyev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. *Zhurnal SFU*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 101–117. DOI: 10.17516/1998-2836-0110. (in Russ.).
18. Zakis G.L. *Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives.* Atlanta, 1994, 94 p.

* Corresponding author.

19. Kantayev A.S., Brus I.D. *Opredeleniye granulometricheskogo sostava dispersnykh materialov. Metodicheskiye ukazaniya*. [Determination of the granulometric composition of dispersed materials. Guidelines]. Tomsk, 2014, 12 p. (in Russ.).
20. *Khimiya: Bol'shoy entsiklopedicheskiy slovar'* [Chemistry: Big encyclopedic dictionary], ed. I.L. Knunyants. Moscow, 1998, 791 p.
21. Zou Y., Yang T. *Rice Bran and Rice Bran Oil*. Elsevier Inc., 2019, pp. 207–246, DOI: 10.1016/B978-0-12-812828-2.00009-3.
22. Tayeh B.A., Alyousef R., Alabduljabbar H., Alaskar A. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 312, article 127734. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127734.
23. Novokshanova A.L. *Biokhimiya dlya tekhnologov*. [Biochemistry for technologists]. Moscow, 2022, 302 p. (in Russ.).
24. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Taraban'ko V.Ye. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2004, vol. 48, no. 3, pp. 4–19. (in Russ.).
25. Ravich B.M., Okladnikov V.P., Lygach V.N., Menkovskiy M.A. *Kompleksnoye ispol'zovaniye syr'ya i otkhodov*. [Integrated use of raw materials and waste]. Moscow, 1988, 288 p. (in Russ.).
26. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St. Petersburg, 2010, 624 p. (in Russ.).
27. Gismatulina Yu.A., Budayeva V.V. *Polzunovskiy vestnik*, 2016, vol. 1, no. 4, pp. 174–178. (in Russ.).
28. Shorygina N.N., Reznikov V.M., Yelkin V.V. *Reaktivnaya sposobnost' lignina*. [Lignin reactivity]. Moscow, 1976, 368 p. (in Russ.).
29. Chudakov M.I. *Promyshlennoye ispol'zovaniye lignina*. [Industrial uses of lignin]. Moscow, 1983, 200 p. (in Russ.).

Received June 27, 2023

Revised July 12, 2023

Accepted September 4, 2023

Сведения об авторах

Абдуазимов Ботир Баходирович – младший научный сотрудник лаборатории химии высокомолекулярных веществ, botir@bk.ru

Биковенс Оскарс Эдуардович – старший научный сотрудник лаборатории химии лигнина, oskars.bikovens@kki.lv

Нейберте Бригита Яновна – старший научный сотрудник лаборатории химии лигнина, bricis46@inbox.lv

Халилов Равшанжон Муратджанович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник экспериментально-технологической лаборатории, r.m.khalilov@mail.ru

Information about authors

Abduazimov Botir Bakhodirovich – Junior researcher at the laboratory of chemistry of high molecular substances, botir@bk.ru

Bikovens Oskars Eduardovich – senior researcher at the laboratory of lignin chemistry, oskars.bikovens@kki.lv

Neiberte Brigita Yanovna – Senior researcher at the laboratory of lignin chemistry, bricis46@inbox.lv

Khalilov Ravshanjon Muratdjanovich – Doctor of technical sciences, leading researcher at the experimental technology laboratory, r.m.khalilov@mail.ru